

На правах рукописи

ФАЙЗУЛЛИН МАРСЕЛЬ АЙРАТОВИЧ

**ИССЛЕДОВАНИЕ
АНИЗОТРОПНЫХ ОБМЕННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ
В МОНОКРИСТАЛЛАХ Cs_2CuCl_4 и $(2,3\text{-dmpyH})_2\text{CuBr}_4$
МЕТОДОМ ЭПР**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Казань – 2015

Работа выполнена на кафедре квантовой электроники и радиоспектроскопии
ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Научный руководитель: **Еремин Михаил Васильевич** –
доктор физико-математических наук,
профессор, ФГАОУ ВО «Казанский
(Приволжский) федеральный университет»

Официальные оппоненты: **Воронкова Виолета Константиновна** –
доктор физико-математических наук, в.н.с.,
ФГБУН «ФТИ им. Е. К. Завойского»
Бадалян Андрей Гагикович –
кандидат физико-математических наук, с.н.с.,
ФГБУН «ФТИ им. А. Ф. Иоффе»

Ведущая организация: ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный
университет», г. Екатеринбург

Защита состоится «24» марта 2016 г. в 15²⁰ часов на заседании
диссертационного совета Д. 212.081.15 при ФГАОУ ВО «Казанский
(Приволжский) федеральный университет» по адресу: 420008, г. Казань, ул.
Кремлевская, 16а, ауд. 110.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке имени Н. И. Лобачевского
Казанского (Приволжского) федерального университета. Электронная версия
размещена на официальном сайте Казанского (Приволжского) федерального
университета (krfu.ru).

Автореферат разослан «__» января 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.ф.-м.н.

Еремин М. В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Исследование магнетиков с пониженной размерностью представляет собой большой интерес в современной физической науке. Одной из причин этому – возможность нахождения точных решений для многочастичных систем с ограниченной пространственной размерностью (например, анзац Бете [1], анзац Мюллера [2]). Аналитически решаемые модели служат парадигмой для понимания поведения реальных физических систем.

Низкоразмерные соединения обладают рядом особенностей, и главная среди них – наличие сильных квантовых флуктуаций, препятствующих становлению дальнего магнитного порядка [3]. Такое неупорядоченное и в тоже время сильнокоррелированное состояние магнитной системы называется *спиновой жидкостью*, существование которой впервые было теоретически предсказано Филипом Андерсеном в 1973 году [4] и экспериментально обнаружено в KCuF_3 [5], Cs_2CuCl_4 [6], $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ [7] и других соединениях.

В реальных низкоразмерных соединениях при понижении температуры установление магнитного упорядочения неизбежно, поскольку всегда имеются слабые взаимодействия, дополняющие систему до трехмерной размерности. Это обстоятельство и наличие межчастичных взаимодействий в системе приводят к проявлению интересных квантовых эффектов. Например, спин-пайерлсовский фазовый переход ($T_{sp} = 14.2 \text{ K}$) в кристалле CuGeO_3 , фазовый переход с зарядовым упорядочением $T_{CO} = 43 \text{ K}$ в NaV_2O_5 , необычный фазовый переход при $T_S = 50 \text{ K}$ в KCuF_3 и т.д. Исследование магнетиков с пониженной размерностью является одним из приоритетных направлений физики конденсированного состояния вещества.

В настоящей работе методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) мы проводим исследование спиновой динамики фрустрированного антиферромагнетика Cs_2CuCl_4 в парамагнитной фазе $T > T_{CW} \sim 4 \text{ K}$. Повышенный интерес к этому соединению вызван появившимися недавно весьма неожиданными результатами исследований спектров ЭПР в спин-

жидкостной фазе $T_N = 0.62 \text{ K} < T < T_{CW}$ – наблюдением «спионного» резонанса [8]. Другое соединение – $(2,3\text{-dmpyH})_2\text{CuBr}_4$ [2,3-dmpyH=2,3-диметилпиридин] или сокращенно как DIMPY [9] синтезировано также недавно. Оно является одним из наилучших примеров реализации магнитной структуры типа спиновая лестница ($S=1/2$) с доминирующим обменным взаимодействием на направляющих. Для него мы проводим теоретический анализ анизотропных спин-спиновых взаимодействий, моделируем угловую анизотропию ширины линии ЭПР и проводим сопоставление с экспериментальными данными.

Цель работы. Цель работы состояла в исследовании температурных и угловых зависимостей ширины линии ЭПР в соединениях Cs_2CuCl_4 и $(2,3\text{-dmpyH})_2\text{CuBr}_4$ с целью определения параметров анизотропных спин-спиновых взаимодействий ионов меди Cu^{2+} и расчете спин-спиновых корреляционных функций в двух вариантах описания: в квазиклассическом приближении Фишера и квантово-механическом описании с расщеплением уравнения движения по методу Кондо-Ямаджи.

Научная новизна диссертации состоит в следующих результатах:

1. Основным источником уширения линии ЭПР в Cs_2CuCl_4 в области температур $T_{CW} < T < 120 \text{ K}$ является однородное взаимодействие Дзялошинского-Мории.
2. На достаточно высоких частотах наблюдения (27 ГГц и 34 ГГц) заметное влияние на ширину линии ЭПР в Cs_2CuCl_4 оказывает эффект магнитной неэквивалентности ионов меди. Это подтверждается измерениями угловых зависимостей ширины линии в области низких (4.2 K) и высоких (100 K) температур на разных частотах.
3. По угловым зависимостям ширины линии ЭПР в кристалле Cs_2CuCl_4 определены значения компонент вектора Дзялошинского-Мории (ДМ) $D_a=0.33 \text{ K}$ (6.9 ГГц), $D_c=0.36 \text{ K}$ (7.5 ГГц) и величины компонент **g**-тензоров

магнитно-неэквивалентных ионов меди $g_{aa}^{(1)} = g_{aa}^{(2)} = 2.2$, $g_{bb}^{(1)} = g_{bb}^{(2)} = -2.08$,
 $g_{cc}^{(1)} = g_{cc}^{(2)} = -2.3$, $g_{ac}^{(1)} = -g_{ac}^{(2)} = 0.25$, $g_{ca}^{(1)} = -g_{ca}^{(2)} = -0.056$.

4. Спиновая динамика на малых волновых векторах, регистрируемая методом ЭПР в Cs_2CuCl_4 , хорошо описывается моделью одномерного гейзенберговского антиферромагнетика с учетом антисимметричного спин-спинового взаимодействия.
5. Основными механизмами спин-спиновой релаксации в парамагнитной фазе кристалла DIMPY являются спин-спиновые взаимодействия антисимметричного и симметричного типов на направляющих спиновых лестниц. Причем антисимметричное взаимодействие является доминирующим.
6. По угловым зависимостям ширины линии ЭПР в кристалле DIMPY оценены параметры однородного взаимодействия ДМ $D_x = 0.21\text{K}$, $D_y = -0.20\text{K}$, $D_z = 0.11\text{K}$ и симметричного анизотропного обменного взаимодействия $J_{xx} = 0.11\text{K}$, $J_{yy} = -0.04\text{K}$, $J_{zz} = -0.07\text{K}$, $J_{xy} = -0.02\text{K}$.
7. Найдено, что вектор Дзялошинского-Мории направлен вдоль обменных связей ионов меди на направляющих спиновых лестниц. Уникальная особенность соединения DIMPY состоит в том, что традиционное правило Кеффера для определения направления вектора ДМ не применимо. Это свидетельствует о том, что обменное взаимодействие в этом соединении реализуется по многоканальным связям.

Положения, выносимые на защиту:

1. В режиме обменного сужения и $T > J/k_B$ получено выражение для температурной зависимости ширины линии ЭПР для цепочки антиферромагнитно связанных спинов $S=1/2$ с однородным взаимодействием Дзялошинского-Мории. Рассмотрение проведено двумя методами: с использованием техники расщепления функций Грина по схеме Кондо-Ямадзи и в рамках модели классических спинов Фишера.

2. Экспериментально и теоретически показано, что в Cs_2CuCl_4 основным источником уширения линии ЭПР является однородное взаимодействие Дзялошинского-Мории, а на достаточно высоких частотах проявляется эффект уширения линии, усиливающийся с понижением температуры из-за магнитной неэквивалентности позиций ионов меди.
3. Уточнены значения для параметров антисимметричного обменного взаимодействия и компонент \mathbf{g} -тензоров ионов меди в Cs_2CuCl_4 .
4. Доказано, что основными источниками уширения линии ЭПР в $(2,3\text{-dmpyH})_2\text{CuBr}_4$ являются однородное взаимодействие Дзялошинского-Мории и анизотропное симметричное обменное взаимодействие вдоль направляющих спиновых лестниц.
5. Получены оценки для параметров анизотропных обменных взаимодействий в $(2,3\text{-dmpyH})_2\text{CuBr}_4$.

Научная и практическая значимость работы. Полученные результаты являются принципиально новыми и вносят значимый вклад в понимание спиновой динамики соединений Cs_2CuCl_4 и $(2,3\text{-dmpyH})_2\text{CuBr}_4$. Результаты работы могут быть использованы при исследовании физических свойств новых материалов, написании методических работ по лабораторному практикуму, постановке дипломных и аспирантских работ.

Достоверность результатов работы обеспечена их непротиворечивостью с установленными ранее и опубликованными в научной литературе экспериментальными фактами и теоретическими представлениями. Достоверность экспериментальных результатов обеспечена комплексным характером исследования и их многократной повторяемостью, достоверность теоретического описания – использованием современных подходов в физике твердого тела и соответствием экспериментальным результатам.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на XXII международной конференции НМММ (Астрахань, 17 – 21 сентября 2012), Международной конференции MR-70, посвященной 70-летию открытия ЭПР

(Казань, 23 – 27 июня 2014), на XXXVII совещании по физике низких температур НТ-37 (Казань, 29 июня – 3 июля 2015), на XVIII международной молодежной научной школе «Актуальные проблемы магнитного резонанса и его применение» (Казань, 26-30 октября 2015), на ежегодных конференциях Института физики Казанского федерального университета и открытом семинаре Института физических проблем им. П.Л. Капицы РАН.

Публикации. Основные результаты, изложенные в диссертации, опубликованы в 3-х научных статьях, входящих в перечень ВАК [Physical Review B (две), Известия РАН] и в 4-х тезисах российских и международных конференций.

Личный вклад автора состоит в:

- проведении измерений спектров ЭПР в кристалле Cs_2CuCl_4 на частотах 18 ГГц и 27 ГГц, обработке и анализе экспериментальных данных;
- расчете спин-спиновых корреляционных функций и температурной зависимости ширины линии ЭПР в рамках квазиклассического приближения Фишера и методом функций Грина для антиферромагнитной гейзенберговской цепочки со спином $S=1/2$ с однородным взаимодействием Дзялошинского-Мории;
- расчете и моделировании угловой зависимости ширины линии ЭПР в кристалле $(2,3\text{-dmpyH})_2\text{CuBr}_4$.

Измерения спектров ЭПР в кристалле Cs_2CuCl_4 на частотах 18 ГГц и 27 ГГц проведены в Институте физических проблем им. П. Л. Капицы при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-02-907-84).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, а также приложения и списка цитируемой литературы со 106 источниками. Диссертация изложена на 112 страницах, содержит 26 иллюстраций и 3 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность диссертационной работы, формулируются цели и задачи.

В **первой главе** обсуждаются современные подходы для описания ширины и положения резонансной линии ЭПР в магнитно-концентрированных низкоразмерных структурах, приводится описание экспериментальной установки.

Спиновый гамильтониан для магнитно-концентрированной системы может быть представлен в общем виде как

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{iso} + \mathcal{H}_{an} + \mathcal{H}_Z, \quad (1)$$

где $\mathcal{H}_{iso} = \sum J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j$ – изотропное обменное взаимодействие, \mathcal{H}_Z – энергия Зеемана, \mathcal{H}_{an} – анизотропная часть гамильтониана, $[\mathcal{H}_{iso}, \mathcal{H}_{an}] \neq 0$, в общем случае включающая в себя различные спин-спиновые взаимодействия. В отличие от магнитно-разбавленных систем, в магнитно-концентрированных системах сигнал ЭПР регистрируется от всей системы обменно-связанных спинов $\mathbf{S} = \sum \mathbf{S}_i$ и наблюдается благодаря наличию сильного ($\mathcal{H}_{iso} \gg \mathcal{H}_{an} + \mathcal{H}_Z$) изотропного обменного взаимодействия между магнитными ионами, которое сужает линию ЭПР [10]. Резонансная линия имеет лоренцеву форму, а ее ширина определяется анизотропными спин-спиновыми взаимодействиями \mathcal{H}_{an} .

Следуя теории Андерсона и Вейсса [10] об обменно-суженной резонансной линии и используя метод моментов [11] в теории магнитного резонанса, полуширина линии на полувысоте для лоренцевой формы линии рассчитывается по формуле

$$\Delta H = C \sqrt{M_2^3 / M_4}, \quad (2)$$

где C – безразмерная константа порядка ~ 1 , зависящая от того, каким образом происходит спад крыльев резонансной линии в полях порядка обменной

энергии $H \gtrsim J / g\mu_B$ [12]*. M_2 и M_4 – второй и четвертый спектральные моменты формы линии [13]

$$M_2 = \frac{\langle [\mathcal{H}_{an}, S^+] [S^-, \mathcal{H}_{an}] \rangle}{\hbar^2 \langle S^+ S^- \rangle}, \quad M_4 = \frac{\langle [\mathcal{H}_{iso}, [\mathcal{H}_{an}, S^+]] [[S^-, \mathcal{H}_{an}], \mathcal{H}_{iso}] \rangle}{\hbar^4 \langle S^+ S^- \rangle}, \quad (3)$$

где $S^\pm = S^x \pm iS^y$ – компоненты оператора полного спина \mathbf{S} , $\langle \dots \rangle$ – термодинамическое среднее. Постоянное магнитное поле предполагается направленным вдоль оси z .

Вычисление моментов формы линии (3) сводится к расчетам спин-спиновых корреляционных функций; четверных во 2-м моменте

$$\langle S_m^\mu S_k^\alpha S_i^\beta S_j^\gamma \rangle \quad (4)$$

и шестерных в 4-м моменте

$$\langle S_m^\mu S_k^\alpha S_i^\beta S_j^\gamma S_n^\lambda S_p^\eta \rangle, \quad (5)$$

где $\mu, \alpha, \beta, \gamma, \lambda, \eta = x, y, z$, а нижние индексы нумеруют все возможные позиции магнитных ионов в решетке. Вычисление корреляционных функций является наиболее простым в высокотемпературном приближении, $T \gg J / k_B$. В этом случае корреляциями между спинами можно пренебречь и вычисление корреляторов (4) и (5) сводится к рассмотрению только одноузельных парных ($\langle S_i^\alpha S_i^\alpha \rangle$), четверных и шестерных корреляторов, выражения для которых приведены в монографии [11]. Это обстоятельство используется для расчета угловых зависимостей ширины линии: сопоставление экспериментальных данных по угловой зависимости ширины линии ЭПР с расчетным выражением (2) при различных ориентациях кристалла относительно внешнего магнитного поля позволяет определить микроскопические параметры спин-спиновых взаимодействий и получить информацию о локальной симметрии окружения

* В большинстве исследований форму линии «обрезают» на крыльях неким параметром α и тогда $C = \pi / 2\sqrt{3}$. Важно подчеркнуть при этом, что формула (2) не зависит от значения параметра обрезания α . Если линия достаточно узкая и её можно «прописать» на большом интервале полей, то более реалистично рассматривать спад крыльев с экспоненциальным ($C = \pi / \sqrt{2}$) или гауссовым распределением ($C = \sqrt{\pi / 2}$) [12].

парамагнитного центра. Такая методика является весьма удобной, достаточно информативной и уже успела показать свою состоятельность для многих низкоразмерных концентрированных магнетиков [14].

Помимо угловой анизотропии, важной характеристикой ширины линии ЭПР является ее температурная зависимость. Знание температурного хода ширины линии позволяет судить об источнике ее уширения. На сегодняшний день нет теории, позволившей описать температурную зависимость ширины линии ЭПР в магнитно-концентрированных системах в широком интервале температур. В 2002 году Ошикавой и Аффлеком (ОА) была представлена теория ЭПР в антиферромагнитных спиновых цепочках с $S=1/2$ в низкотемпературном режиме ($T \ll J/k_B$) [15]. В качестве источников уширения линии ими рассматривались спин-спиновые взаимодействия симметричного вида (обменная или диполь-дипольная) и альтернированное взаимодействие Дзялошинского-Мории (ДМ). В первом случае теория ОА предсказывает уширение линии ($\Delta H \propto T$), во втором случае – её сужение ($\Delta H \propto T^{-2}$) с ростом температуры, что нашло свое подтверждение в ряде соединений [15]. Такой источник уширения линии ЭПР как однородное взаимодействие ДМ в теории ОА не рассматривался.

В настоящей работе для описания температурной зависимости ширины линии ЭПР в монокристалле Cs_2CuCl_4 мы используем метод моментов и рассчитываем значения спиновых корреляционных функций (4) и (5) при конечных температурах. В низкоразмерных магнетиках имеется широкий интервал температур $T \gtrsim J/k_B$, где важную роль играют спиновые корреляции ближнего порядка («short-range order correlations»). Впервые эффект «short-range order» был рассмотрен Нагатой и Тазуке [16], [17] и позволил объяснить особенности температурной зависимости положения и ширины резонансной линии в магнитно-концентрированных солях. Независимо от Нагаты и Тазуке

неотъемлемая роль спиновых корреляций в уширении линии ЭПР в магнитно-концентрированных системах была отмечена в работах Сооса [18].

Во **второй главе** мы рассчитываем спин-спиновые корреляционные функции в рамках модели классических спинов Фишера [19] и квантово-механического подхода с расцеплением уравнений движения для функций Грина по методу Кондо-Ямаджи [20] для цепочки антиферромагнитно связанных спинов $S=1/2$. Результаты расчета обоих подходов дополняют друг друга и используются для анализа температурной зависимости ширины линии ЭПР в кристалле Cs_2CuCl_4 .

Квазиклассическое приближение Фишера позволяет получить простые аналитические выражения для температурных зависимостей спиновых корреляционных функций. Парные спин-спиновые корреляционные функции $C_n = \langle S_i^\alpha S_{i\pm n}^\alpha \rangle$ и корреляционная функция $\langle S^+ S^- \rangle$ определяются выражениями [19]

$$C_n = \langle S_i^\alpha S_{i\pm n}^\alpha \rangle = \frac{1}{3} S(S+1) [u(K)]^n, \quad \alpha = x, y, z, \quad (6)$$

$$Z = \frac{\langle S^+ S^- \rangle}{N} = \frac{2}{3} S(S+1) \frac{1+u}{1-u},$$

где $u(K) = \coth(K) - 1/K$ – функция Ланжевена, $K = JS(S+1)/k_B T$, N – число спинов в цепочке. В работе [16] вычислены также некоторые четверные спиновые корреляционные функции. В ходе выполнения данной работы нами получены все возможные четверные корреляционные функции для спиновой цепочки с произвольными значениями индексов узлов m и k . В частности, четверная корреляционная функция (4) для $\mu \neq \gamma = x, y, z$ и $k > m$, $k < i < j$, рассчитанная нами, имеет вид

$$\langle S_m^\mu S_k^\gamma S_i^\mu S_j^\gamma \rangle = [S(S+1)]^2 \frac{1}{15} u^{k-m+j-i} \nu^{i-k}, \quad (7)$$

где $\nu(K) = 1 - 3u(K)/K$.

Для одномерной цепочки спинов с $S=1/2$ формализм функций Грина был развит Кондо и Ямаджи [20] и затем был распространен на другие модельные спиновые системы, например, одномерный и двумерный ферромагнетик на квадратной и треугольной решетках [21], [22], двумерный фрустрированный антиферромагнетик на квадратной решетке [23], одномерный антиферромагнетик с учетом обменного взаимодействия первых и вторых ближайших соседей [24]. Во всех случаях метод функций Грина показал свою состоятельность в описании спиновой динамики систем как на качественном, так и количественном уровнях. Следуя работе Кондо и Ямаджи – используя формализм функций Грина и схему расщепления для трехузельных комбинаций операторов спина на разных узлах антиферромагнитной цепочки с $S=1/2$

$$\begin{aligned} S_i^z S_{i-2}^+ S_{i-1}^z &\rightarrow \alpha < S_i^z S_{i-1}^z > S_{i-2}^+, \\ S_i^+ S_{i+1}^- S_{i-1}^+ &\rightarrow \alpha \{ < S_i^+ S_{i+1}^- > S_{i-1}^+ + < S_{i+1}^- S_{i-1}^+ > S_i^+ \}, \end{aligned} \quad (8)$$

мы провели самосогласованное вычисление парных спин-спиновых корреляционных функций $C_{1,2}$ и параметра расщепления α . Применяя спектральную теорему для функции Грина, также рассчитали нужную нам в рамках настоящей работы и парную корреляционную функцию третьего порядка C_3 (см. Рис. 1). Корреляционная функция $< S^+ S^- >$ определяется выражением

$$Z = \frac{< S^+ S^- >}{N} = \frac{k_B T}{J} \frac{8 |C_1|}{1 - 12\alpha C_1 + 4\alpha C_2}. \quad (9)$$

Третья глава посвящена исследованию соединения Cs_2CuCl_4 методом ЭПР в парамагнитной фазе $T > T_{CW} \sim 4$ К. Приводятся результаты наших измерений спектров ЭПР Cs_2CuCl_4 , анализируются угловые и температурные зависимости ширины линии ЭПР на различных частотах.

В Cs_2CuCl_4 имеются четыре разные спиновые цепочки, получающиеся трансляцией ионов меди $\text{Cu}^{2+}(3d^9, S=1/2)$ в элементарной ячейке кристалла вдоль оси b (Рис. 2) [25]. Спиновая структура кристалла формируется

анитиферромагнитными обменными связями между ионами меди: внутрицепочечный обмен доминирующий – $J/k_B = 4.7$ К, междцепочечный в плоскостях bc кристалла – $J' \approx 0.3J$ [26], а межплоскостной $J'' \approx 0.05J$ [27].

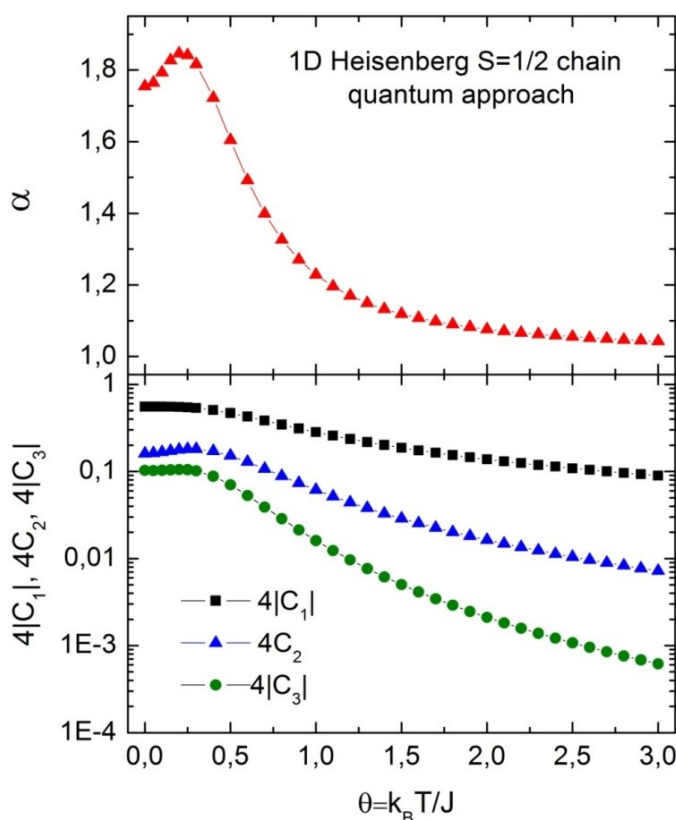


Рисунок 1 – Температурные зависимости парных корреляционных функций C_n ($n=1,2,3$) и параметра расщепления α , вычисленные по методу Кондо-Ямадзи.

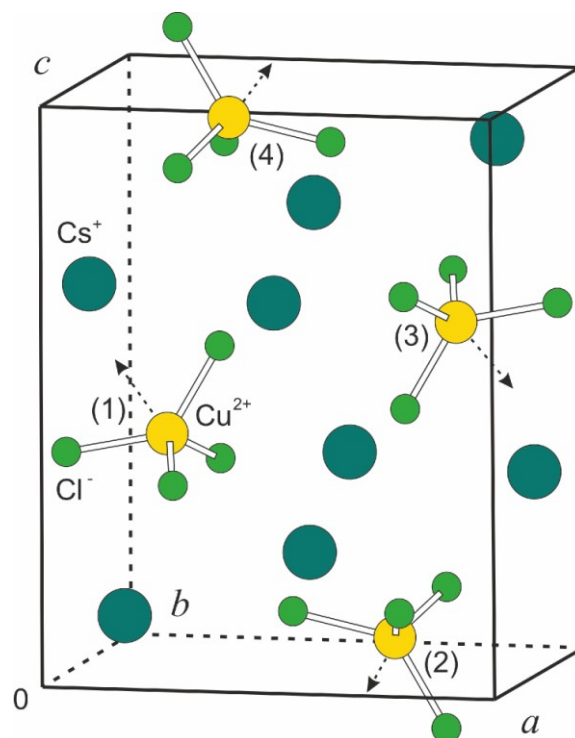


Рисунок 2 – Элементарная ячейка кристалла Cs_2CuCl_4 [25]. Пунктирными стрелками изображены направления осей локальной симметрии комплексов CuCl_4^{2-} .

Спиновые цепочки являются разными по двум причинам. Первая – компоненты вектора ДМ во всех цепочках разнонаправлены [28], вторая – цепочки являются магнитно-неэквивалентными (см. таблицу 1). Отметим, что последний факт в предшествующих исследованиях этого кристалла не принимался во внимание. Однако, как мы убедились, эффект магнитной неэквивалентности оказывает весьма сильное влияние как на угловую анизотропию ширины линии, так и на её температурную зависимость.

Угловые зависимости g -фактора, измеренные в $X(9.36 \text{ ГГц})$ -, $Q(34 \text{ ГГц})$ -

Таблица 1

Соответствие между параметрами обменной спин-спиновой и магнитной анизотропии для четырех спиновых цепочек, образованных ионами меди в позициях Cu(1), Cu(2), Cu(3) и Cu(4) элементарной ячейки кристалла Cs_2CuCl_4 согласно данным из работ [25] и [28].

	Cu(1)	Cu(3)	Cu(2)	Cu(4)
D	D_a	$-D_a$	$-D_a$	D_a
	D_c	$-D_c$	D_c	$-D_c$
$\hat{\mathbf{g}}$	$\hat{\mathbf{g}}^{(1)}$		$\hat{\mathbf{g}}^{(2)}$	

диапазонах при температуре 100 К, хорошо описываются эффективным \mathbf{g} -фактором на среднем значении \mathbf{g} -тензоров магнитно-неэквивалентных ионов меди (см. Рис. 3)

$$g(\theta, \varphi) = \left| \frac{\hat{\mathbf{g}}^{(1)} + \hat{\mathbf{g}}^{(2)}}{2} \mathbf{n} \right|, \quad (10)$$

где вектор $\mathbf{n}(\sin \theta \cos \varphi, \sin \theta \sin \varphi, \cos \theta)$ задает направление магнитного поля в кристаллографической системе координат. При этом значения диагональных компонент \mathbf{g} -тензоров составили $g_{aa} = 2.20$, $g_{bb} = 2.08$, $g_{cc} = 2.30$, что согласуется с теоретической оценкой в рамках расчета кристаллического поля [A1]:

$$\hat{\mathbf{g}}^{(1)} = \begin{pmatrix} 2.26 & 0 & 0.402 \\ 0 & -2.088 & 0 \\ -0.056 & 0 & -2.453 \end{pmatrix}, \quad \hat{\mathbf{g}}^{(2)} = \begin{pmatrix} 2.26 & 0 & -0.403 \\ 0 & -2.086 & 0 \\ 0.056 & 0 & -2.453 \end{pmatrix}. \quad (11)$$

Угловые зависимости ширины линии ЭПР в X-, Q-частотных диапазонах при температуре 100 К (см. Рис. 3) воспроизводятся, учитывая вклады в уширение линии из-за однородного взаимодействия ДМ и анизотропного взаимодействия Зеемана (эффект магнитной неэквивалентности ионов меди). Для расчета вклада в ширину линии от однородного взаимодействия ДМ мы используем гамильтониан цепочки спинов с $S=1/2$

$$\mathcal{H} = J \sum_i \mathbf{S}_i \mathbf{S}_{i+1} + \sum_i \mathbf{D} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_{i+1}) + \mu_B \mathbf{H} \hat{\mathbf{g}} \mathbf{S}, \quad (12)$$

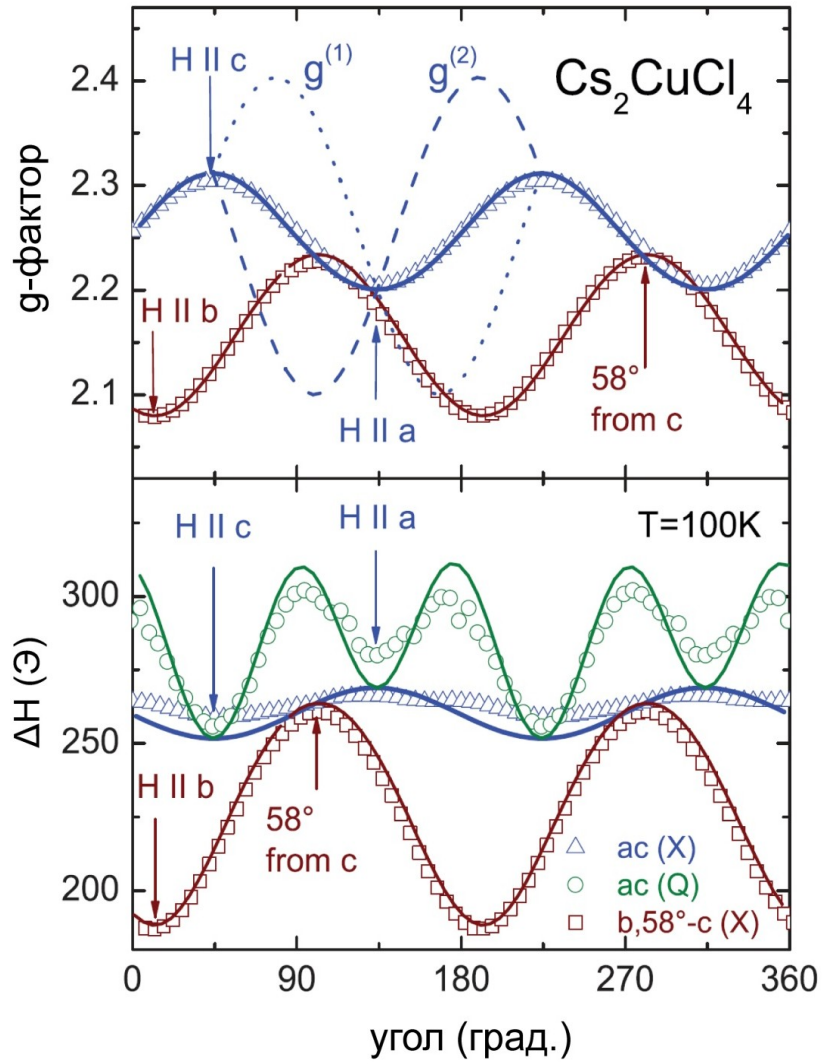


Рисунок 3 – Угловые зависимости g-фактора и ширины линии ЭПР в Cs_2CuCl_4 при температуре 100 К в X-,Q-диапазонах. Символы – эксперимент, кривые – теоретический расчет (см. по тексту). Пунктирными и точечными кривыми изображены вклады от каждого магнитно-неэквивалентного иона меди при ориентации магнитного поля $\mathbf{H} \parallel ac$.

где J – параметр изотропного обменного взаимодействия, \mathbf{D} – вектор Дзялошинского-Мории, и применяем метод моментов. Используя перестановочные соотношения для матриц Паули, для ширины линии по формулам (2) и (3) получаем

$$\Delta H_{DM} = C \frac{D^2(\alpha, \beta)}{Jg(\theta, \varphi)\mu_B} \frac{1}{Z} \sqrt{\frac{D_2^3}{D_4}},$$

$$D_2 = \frac{1}{8} - \frac{1}{2}C_1 - C_2 + 4C'_{(4)}, \quad D_4 = \frac{1}{16} - \frac{1}{4}C_1 - \frac{1}{4}C_2 - \frac{1}{4}C_3 + C''_{(4)}, \quad (13)$$

$$Z = \langle S^+ S^- \rangle / N,$$

где N – число спинов в цепочке, C_n – парная спин-спиновая корреляционная функция, $D^2(\alpha, \beta) = D_x^2 + D_y^2 + 2D_z^2$; члены $C'_{(4)} = 0$ и $C''_{(4)} = -[S(S+1)/3]^2 u^2 (1-v)^2$ представляют собой вклады от четверных спиновых корреляционных функций, рассчитанные нами в модели классических спинов.

Угловой фактор $D^2(\alpha, \beta)$ определяется преобразованием

$$\begin{aligned} D_x &= D_X \cos \beta \cos \alpha + D_Y \cos \beta \sin \alpha - D_Z \sin \beta, \\ D_y &= D_Y \cos \alpha - D_X \sin \alpha, \\ D_z &= D_X \sin \beta \cos \alpha + D_Y \sin \beta \sin \alpha + D_Z \cos \beta, \\ \cos \alpha &= G_x / \sqrt{G_x^2 + G_y^2}, \quad \cos \beta = G_z / |\mathbf{G}|, \quad \mathbf{G} = \hat{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{n}. \end{aligned} \quad (14)$$

Здесь α – полярный, β – азимутальный углы, определяющие лабораторную систему координат xuz относительно кристаллической системы координат XYZ^* , в которой постоянное магнитное поле направлено вдоль оси z , а взаимодействие Зеемана в (12) приводится к диагональному виду $g(\theta, \varphi) \mu_B H S^z$ с эффективным g -фактором $g(\theta, \varphi) = |\mathbf{G}|$. Углы θ и φ задают направление постоянного магнитного поля \mathbf{n} [см. формулу (10)] в кристаллографической системе координат.

Эффект магнитной неэквивалентности ионов меди на ширину линии ЭПР в Cs_2CuCl_4 учитывается одновременно с мецепочечным изотропным обменным взаимодействием. Соответствующий гамильтониан можно представить как

$$\mathcal{H} = \underbrace{\mathcal{H}_{iso} + \mathcal{H}_{DM}}_{\mathcal{H}_0} + \mu_B \mathbf{H} \hat{\mathbf{g}} \mathbf{S} + \mu_B \mathbf{H} \Delta \hat{\mathbf{g}} \mathbf{T}, \quad (15)$$

где

$$\mathcal{H}_{iso} = \sum_i J_{i,i'} \mathbf{S}_{1,i} \mathbf{S}_{1,i'} + \sum_j J_{j,j'} \mathbf{S}_{2,j} \mathbf{S}_{2,j'} + J' \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_{1,i} \mathbf{S}_{2,j} \quad (16)$$

* Угол α отсчитывается от направления оси X [$\alpha = \angle(X, x)$], угол β – от направления оси Z [$\beta = \angle(Z, z)$].

– изотропная часть спин-гамильтониана ($J_{i,i'} \equiv J_{j,j'}$); J' учитывает междоцепочечные обменные связи, \mathcal{H}_{DM} – однородное взаимодействие ДМ; $\mathbf{S}=\mathbf{S}_1+\mathbf{S}_2$ – полный спин, $\mathbf{T}=\mathbf{S}_1-\mathbf{S}_2$, $\hat{\mathbf{g}}=(\hat{\mathbf{g}}_1+\hat{\mathbf{g}}_2)/2$, $\Delta\hat{\mathbf{g}}=(\hat{\mathbf{g}}_1-\hat{\mathbf{g}}_2)/2$.

Если в рассматриваемом гамильтониане (15) положить $J'=0$, то мы возвращаемся к случаю независимых спиновых цепочек и известному результату для ширины линии, найденному ранее [см. формулу (13)]. В случае, когда $J' \neq 0$, в гамильтониане (15), помимо спин-спиновой анизотропии \mathcal{H}_{DM} , возникает эффективная спиновая анизотропия $\mathcal{H}_{AZ} = \mu_B \mathbf{H} \Delta\hat{\mathbf{g}} \mathbf{T}$ из-за магнитной неэквивалентности цепочек $\Delta\hat{\mathbf{g}} \neq 0$ [см. формулу (11)]. Так как $[\mathbf{T}, \mathcal{H}_{iso}] \neq 0$, т. е. \mathcal{H}_{AZ} выступает в качестве дополнительного возмущения.

Используя спиновый гамильтониан (15) и метод моментов, с учетом перестановочных соотношений для матриц Паули, а также правила коммутации $[S_\sigma^\alpha, S_\tau^\beta] = i\varepsilon_{\alpha\beta\gamma} S_\sigma^\gamma \delta_{\tau,\sigma}$ ($\sigma, \tau = 1, 2$) по формулам (2) и (3) находим

$$\Delta H_{AZ} = C \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{(h\nu_{res})^2}{J' \mu_B} \frac{G^2(\alpha, \beta)}{g^3}, \quad (17)$$

где

$$G^2(\alpha, \beta) = (\Delta g_{ac} n_c \cos \alpha \sin \beta + \Delta g_{ca} n_a \cos \beta)^2 + \frac{1}{2} \left[(\Delta g_{ac} n_c \cos \alpha \cos \beta - \Delta g_{ca} n_a \sin \beta)^2 + (\Delta g_{ac} n_c \sin \alpha)^2 \right]. \quad (18)$$

Углы α и β определяются в процессе диагонализации оператора $\mu_B \mathbf{H} \hat{\mathbf{g}} \mathbf{S}$ при расчете эффективного g-фактора, определяемого выражением (10).

Сопоставляя экспериментальные данные по угловой зависимости ширины линии ЭПР при температуре 100 К с рассчитанными по формулам (13) и (17) в высокотемпературном приближении, в предположении об экспоненциальном спаде крыльев резонансной линии, $C = \pi / \sqrt{2}$, мы получили: $D_a = 0.33\text{К}$ (6.9 ГГц), $D_c = 0.36\text{К}$ (7.5 ГГц), $g_{aa}^{(1)} = g_{aa}^{(2)} = 2.20$, $g_{bb}^{(1)} = g_{bb}^{(2)} = -2.08$, $g_{cc}^{(1)} = g_{cc}^{(2)} = -2.30$, $g_{ac}^{(1)} = -g_{ac}^{(2)} = 0.25$, $g_{ca}^{(1)} = -g_{ca}^{(2)} = -0.056$. В процессе

фитирования параметры внутрицепочечного и междоцепочечного обменных взаимодействий не изменялись и были взяты равными $J / k_B = 4.7$ К и $J' \approx 0.3J$ согласно [26]. Найденные оценки для взаимодействия ДМ согласуются со значениями $D_a / 4\hbar = 8 \pm 2$ ГГц, $D_c / 4\hbar = 11 \pm 2$ ГГц, полученными в работе [8], а компоненты **g**-тензоров – с теоретическим расчетом (11).

Полученные нами оценки для компонент вектора Дзялошинского-Мории использованы для вычисления температурной зависимости ширины линии по формуле (13). Как видно (см. Рис. 4), ширина линии, рассчитанная в рамках квазиклассического приближения Фишера и квантово-механического подхода, хорошо воспроизводит температурный ход ширины линии в Cs_2CuCl_4 в X-диапазоне. Как и логично было ожидать, квантово-механический подход дает лучшее соответствие с экспериментом в области низких температур. Наилучшее соответствие теории и эксперимента достигается при значении параметра внутрицепочечного обмена $J / k_B = 6.5$ К.

Температурные зависимости ширины линии, измеренные в X-диапазоне и на частоте 27 ГГц, неидентичны. С ростом температуры ширина линии на частоте 27 ГГц демонстрирует более крутой спад, нежели в X-диапазоне, при этом постепенно сближаясь со значением ширины линии в X-диапазоне. Причем при ориентации $\mathbf{H} \parallel c$ это сближение быстрее, чем при ориентации $\mathbf{H} \parallel a$. Такое поведение температурной зависимости ширины линии на частоте 27 ГГц поддается объяснению, если принять во внимание дополнительный (помимо взаимодействия ДМ) температурно-зависимый источник уширения линии из-за магнитной неэквивалентности позиций меди. Во-первых, влияние анизотропного взаимодействия Зеемана эффективно как в области низких, так и в области высоких температур и подтверждением этому служат угловые зависимости ширины линии, снятые при температурах 4.2 и 100 К на разных частотах (см. Рис. 3 и 5). Во-вторых, на частоте 18 ГГц при температуре 4.2 К, когда влияния анизотропного взаимодействия Зеемана на ширину линии

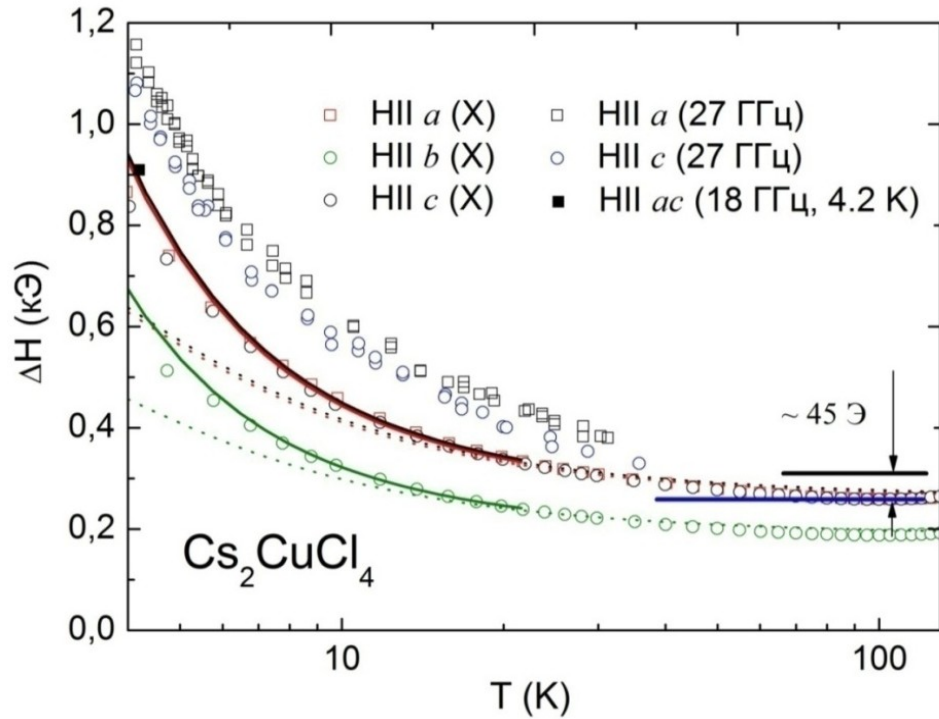


Рисунок 4 – Температурная зависимость ширины линии ЭПР в Cs_2CuCl_4 в X-диапазоне и на частоте 27 ГГц. Символы – эксперимент, точечные и сплошные линии – теоретический расчет ширины линии в квазиклассическом приближении Фишера и квантово-механическим подходом Кондо-Ямаджи, соответственно.

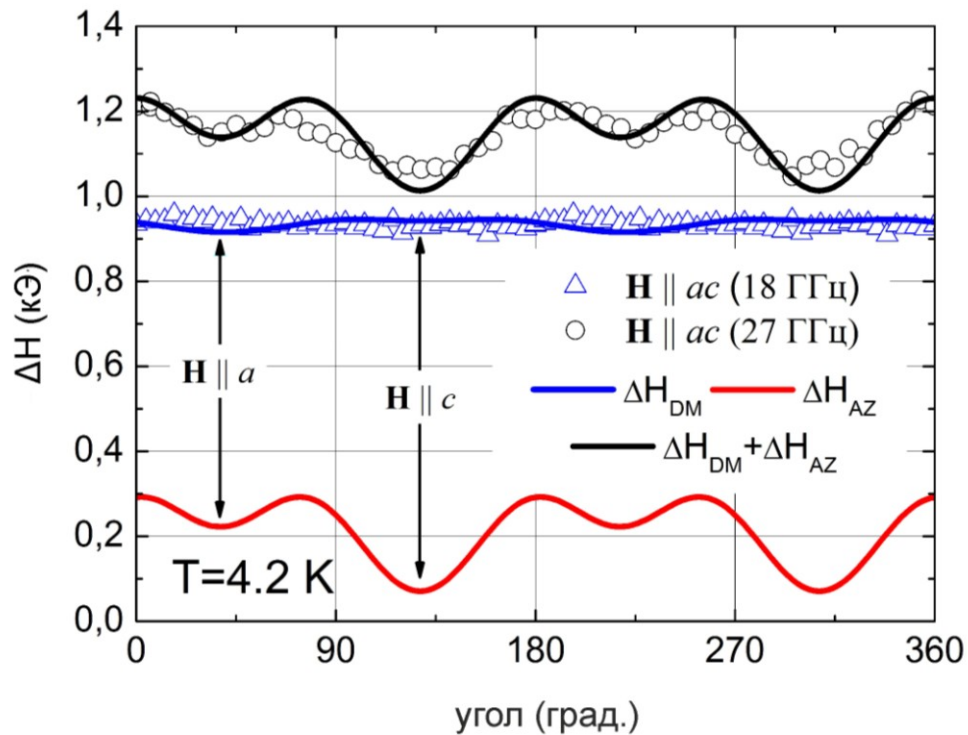


Рисунок 5 – Угловые зависимости ширины линии ЭПР в Cs_2CuCl_4 на частотах 18 ГГц и 27 ГГц при температуре 4.2 К. Символы – эксперимент, линии (цвет) – вклады в ширину линии от взаимодействия Дзялошинского-Мории, анизотропного зеемановского взаимодействия и их совместный вклад по формуле (19).

практически нет (мало ощутимая вариация ее угловой зависимости все же находится в пределах точности измерения $<10\% \cdot \Delta H$), ширина линии составляет ~ 900 Э и близка к значению ширины линии, измеренной в X-диапазоне (см. Рис. 4). Оценки ширины линии от анизотропного взаимодействия Зеемана на частоте 27 ГГц по формуле (17) соответствуют измеренным значениям в области высоких температур: при ориентации $\mathbf{H} \parallel a$ $\Delta H_{AZ} \sim 45$ Э и при ориентации $\mathbf{H} \parallel c$ $\Delta H_{AZ} \sim 5$ Э (см. Рис. 4).

Угловая зависимость ширины линии ЭПР на частоте 27 ГГц при температуре 4.2 К также хорошо воспроизводится, учитывая вклады в уширение линии из-за однородного взаимодействия ДМ (13) и анизотропного взаимодействия Зеемана (17) в высокотемпературном приближении и приписывая каждому из вкладов свой «весовой» множитель (Рис. 5)

$$\Delta H(27 \text{ ГГц}; 4.2 \text{ К}) = f_1 \times \Delta H_{DM} + f_2 \times \Delta H_{AZ}(27 \text{ ГГц}). \quad (19)$$

Сопоставляя экспериментальные угловые зависимости на частотах 18 ГГц и 27 ГГц при температуре 4.2 К с выражением (19) и полагая, что вклад в ширину линии на частоте 18 ГГц пренебрежимо мал, получаем $f_1 = 2.4$, $f_2 = 5$. При этом мы использовали значения компонент вектора ДМ, найденные из анализа угловых зависимостей ширины линии при температуре 100 К, и лишь слегка варьировали значения недиагональных компонент \mathbf{g} -тензоров: $g_{ac}^{(1)} = -g_{ac}^{(2)} = 0.27$, $g_{ca}^{(1)} = -g_{ca}^{(2)} = -0.15$, в то время как диагональные значения $g_{aa}^{(1)} = g_{aa}^{(2)} = 2.25$, $g_{bb}^{(1)} = g_{bb}^{(2)} = -2.12$, $g_{cc}^{(1)} = g_{cc}^{(2)} = -2.33$ не изменялись и были определены экспериментально по угловым зависимостям g -фактора при температуре 4.2 К. Из проведенного анализа можно сделать следующий вывод: являясь относительно малым по величине, вклад в ширину линии из-за анизотропного взаимодействия Зеемана на частоте 27 ГГц демонстрирует более сильную (по сравнению с вкладом в ширину линии из-за взаимодействия ДМ) температурную зависимость. При температуре 4.2 К отношение соответствующих температурных факторов составляет $f_2 / f_1 \sim 2$.

В четвертой главе анализируются источники спин-спиновой релаксации, моделируются угловые зависимости ширины линии ЭПР в парамагнитной фазе ($T > T_m = 9$ К) монокристалла $(2,3\text{-dimpyH})_2\text{CuBr}_4$ и оцениваются параметры анизотропных обменных взаимодействий.

Элементарная ячейка кристалла содержит четыре иона меди $\text{Cu}^{2+}(3d^9, S=1/2)$ [см. Рис. 6]. Подрешетки ионов меди образуют лестничные структуры. Четыре иона меди в элементарной ячейке кристалла принадлежат двум разным лестницам с «перекладинами» вдоль направлений векторов $\mathbf{d}_1(0.424, 0.256, 0.294)$ и $\mathbf{d}_2(-0.424, 0.256, -0.294)$. Пара ионов меди на перекладинах лестниц имеет центр инверсии, а вся лестничная структура воспроизводится трансляцией ионов меди на перекладинах вдоль оси a кристалла. Каждая из лестниц получается из соседней к ней ее поворотом вокруг винтовой оси 2-го порядка вдоль оси b кристалла.

В общем виде гамильтониан для одной из спиновых лестниц DIMPY может быть записан как

$$\mathcal{H} = J_{leg} \sum_i (\mathbf{S}_{1,i} \mathbf{S}_{1,i+1} + \mathbf{S}_{2,i} \mathbf{S}_{2,i+1}) + J_{rung} \sum_i \mathbf{S}_{1,i} \mathbf{S}_{2,i} + \mathcal{H}_{an} + \mathcal{H}_Z, \quad (20)$$

где доминирующая антиферромагнитная связь $J_{leg} = 16.47$ К реализуется вдоль направляющих (1 и 2), относительно слабая $J_{rung} = J_{leg} / 1.72$ на перекладинах лестницы [29]. Межлестничное обменное взаимодействие крайне мало и составляет ~ 10 мК [29, A3].

Симметричные свойства кристалла DIMPY накладывают ограничения на допустимые в нем анизотропные обменные взаимодействия (\mathcal{H}_{an}), выступающие в качестве основных источников уширения линий ЭПР в магнитно-концентрированных системах. Наличие центра инверсии между ионами меди на перекладинах спиновых лестниц налагает строгий запрет на существование антисимметричного анизотропного обменного взаимодействия на перекладинах спиновых лестниц, тогда как трансляционная симметрия вдоль

оси a кристалла допускает существование однородного взаимодействия Дзялошинского-Мория ($\mathbf{D} \neq 0$) вдоль направляющих лестниц. Наличие симметричного анизотропного обменного (CAO) взаимодействия ($\hat{A} \neq 0$) возможно как на направляющих, так и на перекладинах спиновых лестниц.

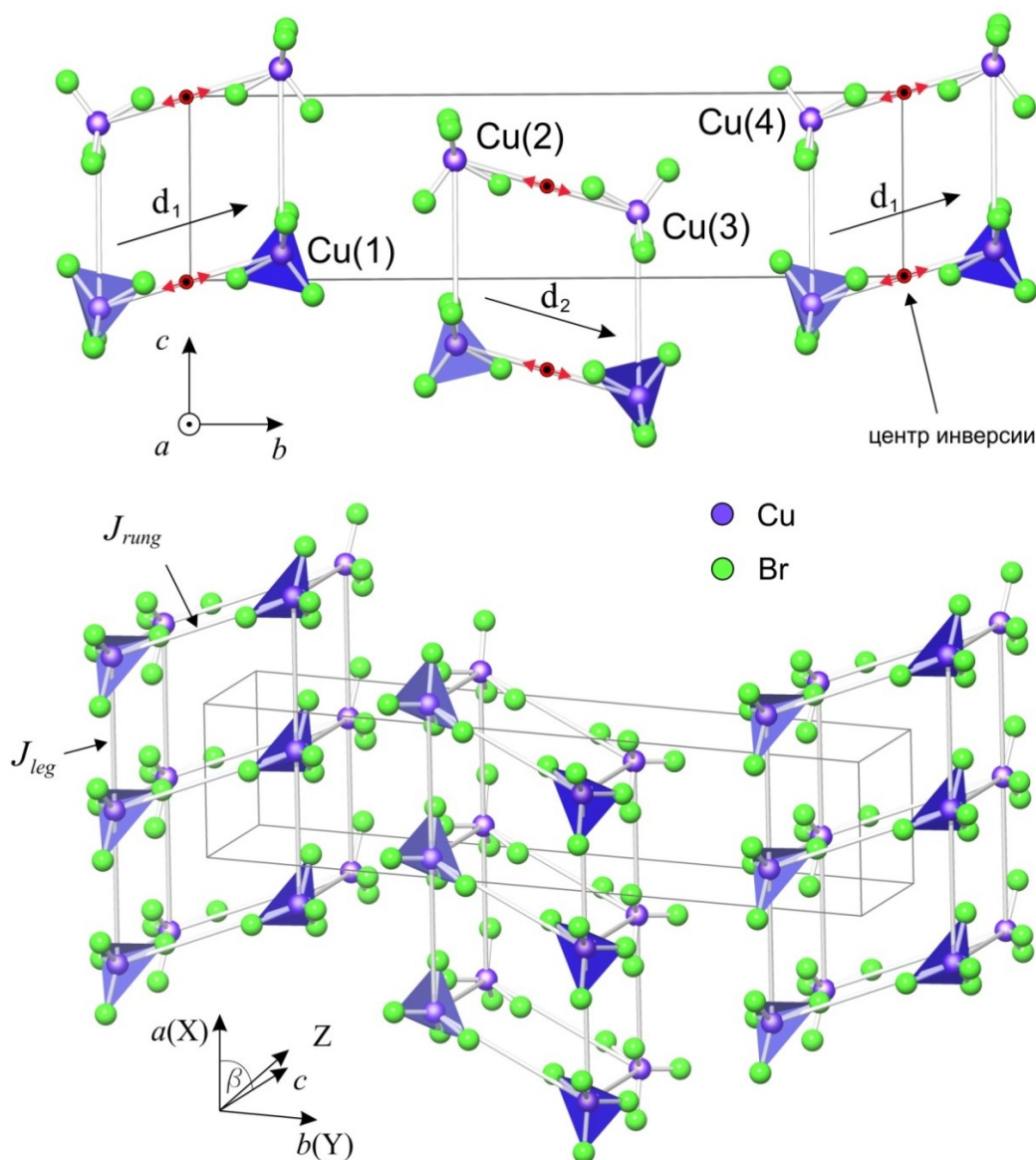


Рисунок 6 – Кристаллическая структура соединения $(2,3\text{-dmpuH})_2\text{CuBr}_4$ (согласно данным рентгеноструктурного анализа [9])^{*}. Элементарная ячейка кристалла выделена тонкой сплошной линией. Векторы \mathbf{d}_1 и \mathbf{d}_2 направлены вдоль перекладин лестниц. Для простоты изображение органических комплексов 2,3-dmpuH опущено.

^{*} Структура кристалла построена при помощи программы Balls&Sticks ver. 1.80 beta, используя данные о кристаллографической структуре CIF (<http://pubs.acs.org>).

В DIMPY имеются два типа магнитно-неэквивалентных спиновых лестниц. Используя свойства симметрии DIMPY, для \mathbf{g} -тензора и параметров анизотропных обменных взаимодействий имеем следующие соотношения:

$$\hat{\mathbf{g}}_1^{(k)} = \hat{\mathbf{g}}_2^{(k)}, \quad \mathbf{D}_1^{(k)} = -\mathbf{D}_2^{(k)}, \quad \hat{\mathbf{A}}_1^{(k)} = \hat{\mathbf{A}}_2^{(k)} \quad (21)$$

для каждой из спиновых лестниц ($k=1,2$),

$$x_l^{(2)} = C_2(Y)x_l^{(1)}C_2(Y)^{-1}, \quad \mathbf{D}_l^{(2)} = C_2(Y)\mathbf{D}_l^{(1)} \quad (x = \hat{\mathbf{g}}, \mathbf{A}; l=1,2) \quad (22)$$

для магнитно-неэквивалентных лестниц, где нижний индекс нумерует направляющие лестниц ($l=1,2$), $C_2(Y)$ – оператор поворота вокруг винтовой оси 2-го порядка кристалла.

Экспериментальные угловые зависимости \mathbf{g} -фактора хорошо описываются моделью аксиально-симметричного \mathbf{g} -тензора ионов меди двух спиновых лестниц [A3], откуда значения \mathbf{g} -тензоров в системе координат XYZ^* составили

$$\hat{\mathbf{g}}^{(1,2)} = \begin{pmatrix} 2.128 & \mp 0.120 & -0.008 \\ \mp 0.120 & 2.214 & \pm 0.005 \\ -0.008 & \pm 0.005 & 2.038 \end{pmatrix}. \quad (23)$$

Однозначно определить принадлежность \mathbf{g} -тензоров какой-либо лестнице, опираясь только на экспериментальные данные ЭПР, не представляется возможным. Поэтому для определенности в ходе моделирования угловой зависимости ширины линии мы использовали параметризацию

$$\hat{\mathbf{g}}_1^{(1)} = \hat{\mathbf{g}}^{(1)}, \quad \mathbf{D}_1^{(1)} = \mathbf{D}, \quad \hat{\mathbf{A}}_1^{(1)} = \hat{\mathbf{A}}. \quad (24)$$

Для ширины линии из-за однородного взаимодействия ДМ на направляющих спиновой лестницы, описываемой гамильтонианом (20), по формулам (2) и (3) получаем

* Кристалл DIMPY имеет моноклинную симметрию, поэтому, для удобства, описание угловых зависимостей проводилось в декартовой системе координат XYZ ($X \parallel a$, $Y \parallel b$, $Z \parallel c^*$) [см. Рис. 6].

$$\Delta H_{DM} = \frac{C}{\sqrt{2}} \frac{D_1^2(\alpha, \beta) + D_2^2(\alpha, \beta)}{\mu_B \tilde{J}_D g(\theta, \varphi)}, \quad (25)$$

где $\tilde{J}_D = \sqrt{J_{leg}^2 + 2J_{rung}^2}$ – эффективный обменный интеграл, $g(\theta, \varphi)$ – эффективный g-фактор, определяемый диагонализацией взаимодействия Зеемана в (20) с **g**-тензором (23), угловой фактор $D_l^2(\alpha, \beta)$ определяется преобразованием (14) для каждой направляющей ($l=1,2$) со своим вектором ДМ.

Рассмотрение в качестве источника уширения линии САО взаимодействия вдоль направляющих спиновой лестницы (20) по формулам (2) и (3) для ширины линии дает

$$\Delta H_{SAE} = \frac{C}{8\sqrt{6}} \frac{K_1^2(\alpha, \beta) + K_2^2(\alpha, \beta)}{\mu_B \tilde{J}_S g(\theta, \varphi)}, \quad (26)$$

где $\tilde{J}_S = \sqrt{J_{leg}^2 + (2/3)J_{rung}^2}$, $K_l^2(\alpha, \beta)$ – угловой фактор для каждой направляющей ($l=1,2$) и, как обычно, выражающийся через компоненты тензора симметричного обмена $J_{\mu\tau}$ в кристаллографической системе координат ($\mu, \tau = X, Y, Z$) [30]. В случае симметричного анизотропного обменного взаимодействия на перекладинах лестницы расчет соответствующего вклада в ширину линии ЭПР приводит к аналогичной формуле (26), но только с другим нормировочным множителем.

Результат моделирования угловой зависимости ширины линии ЭПР с учетом обоих вкладов, ДМ (25) и САО (26) на направляющих лестницы представлен на Рис. 7. В процессе моделирования мы учитывали соотношения симметрии (21) и (22), выражение (23) для **g**-тензора и параметризацию (24), а форма линии считалась лоренцевой с экспоненциальным спадом крыльев, $C = \pi / \sqrt{2}$. Наилучшее соответствие с экспериментом достигается при значении компонент вектора ДМ $D_X = 0.21$ К, $D_Y = -0.20$ К, $D_Z = 0.11$ К и компонент тензора симметричного обмена $J_{XX} = 0.11$ К, $J_{YY} = -0.04$ К, $J_{ZZ} = -0.07$ К, $J_{XY} = -0.02$ К, $J_{XZ} = J_{ZY} = 0$. Однородное взаимодействие ДМ является

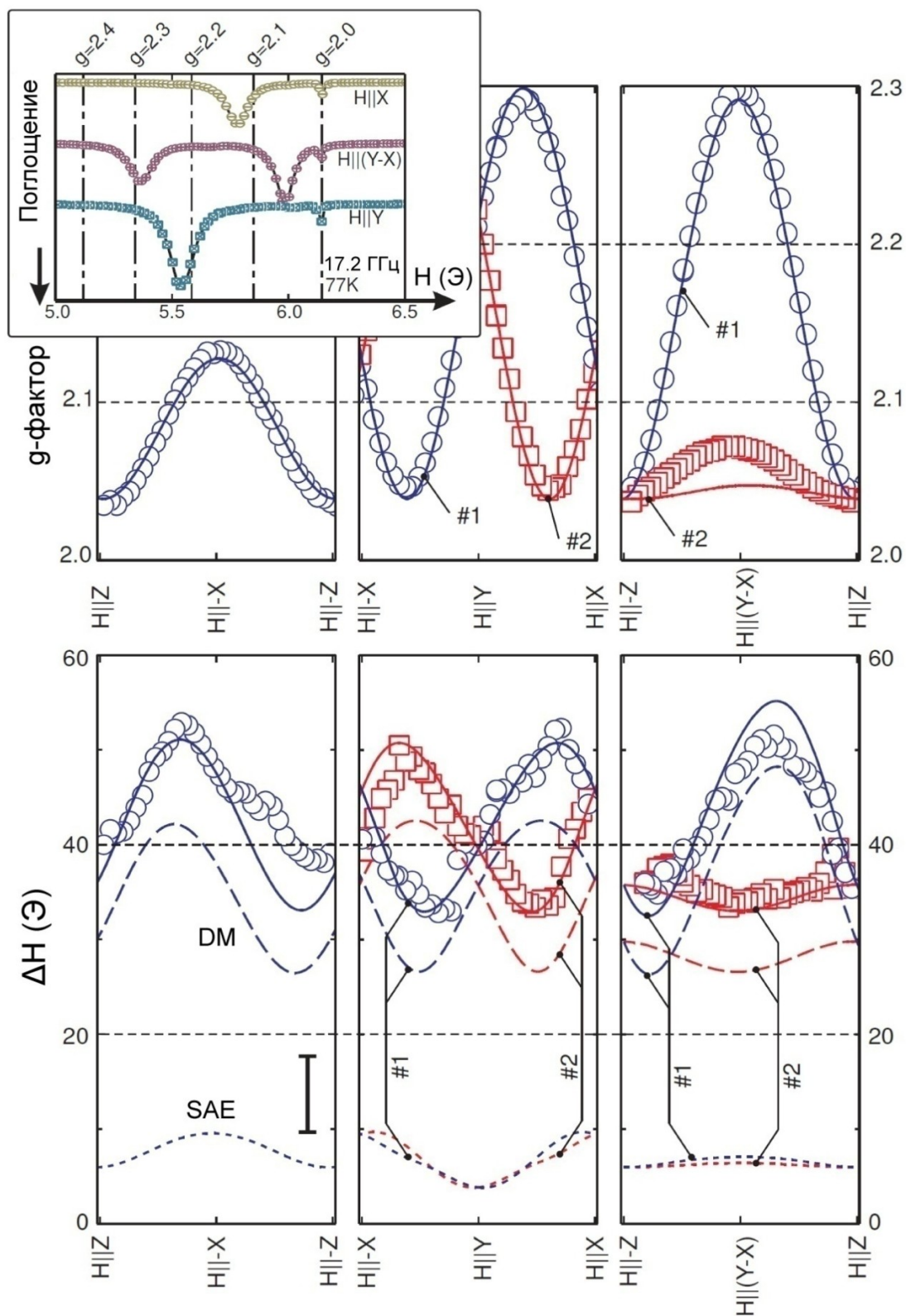


Рисунок 7 – Угловые зависимости g-фактора и ширины линии ЭПР в монокристалле DIMPY при температуре 77 К на частоте 17.2 ГГц [A3]. Символы – экспериментальные данные, кривые – расчет (см. по тексту). Ширина линии: пунктирная кривая (вклад от взаимодействия ДМ), точечная – вклад от симметричного анизотропного обменного взаимодействия, сплошная – полная ширина линии. Цифры 1 и 2 соответствуют номерам спиновых лестниц. Вставка: спектры поглощения при различных ориентациях магнитного поля; линия на g-факторе 2.00 (6.13 кЭ) соответствует реперному сигналу от ДФПГ.

доминирующим механизмом спин-спиновой релаксации в парамагнитной фазе DIMPY. Это также подтверждается измерениями температурной зависимости ширины линии ЭПР в DIMPY: как и в случае Cs_2CuCl_4 , ширина линии в DIMPY следует феноменологическому закону $\Delta H \propto T^{-1}$ [A3].

Интересным результатом моделирования оказывается то, что вектор ДМ имеет компоненту D_x вдоль линии обменной связи между парой ионов меди на направляющих лестниц. Это означает, что традиционное правило Кеффера [31] для направления вектора ДМ, выполняющееся в большинстве соединений, в случае DIMPY не работает. О возможном нарушении правила Кеффера, говорилось в работе [32] при обсуждении особенностей двухмостиковых обменных процессов, которые, очевидно, имеют место и в DIMPY. Важно отметить, что такой результат не противоречит общим симметричным правилам отбора для вектора ДМ, установленным Морией [33] для пары обменно-связанных ионов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Основными источниками уширения линии ЭПР в парамагнитной фазе соединения Cs_2CuCl_4 является однородное взаимодействие Дзялошинского-Мории и анизотропное зеемановское взаимодействие, связанное с магнитной неэквивалентностью ионов меди.
2. На малых частотах наблюдения, когда анизотропное зеемановское взаимодействие не эффективно, ширина линии ЭПР в Cs_2CuCl_4 хорошо описывается моделью одномерного гейзенберговского антиферромагнетика с однородным взаимодействием Дзялошинского-Мории. Для такой модели, используя метод моментов, для температур $T > J/k_B$ получено общее выражение для ширины линии ЭПР через спин-спиновые корреляционные функции в двух подходах: квазиклассического (Фишера) и квантово-механического (методом функций Грина). Оба подхода позволили успешно

описать как угловую анизотропию, так и температурную зависимость ширины линии ЭПР в кристалле Cs_2CuCl_4 .

3. На больших частотах ЭПР эффект магнитной неэквивалентности ионов меди в Cs_2CuCl_4 становится ощутимым и приводит к дополнительному уширению резонансной линии с понижением температуры. Это обстоятельство потребовало рассмотрения модели магнетика на двумерной решетке с учетом обменной связи между магнитно-неэквивалентными цепочками со спинами $S=1/2$. Качественно выявлена температурная зависимость эффекта магнитной неэквивалентности – показано, что вклад в ширину линии ЭПР, обусловленный магнитной неэквивалентностью спинов, увеличивается при уменьшении температуры.
4. В щелевом магнетике со структурой типа спиновая лестница $(2,3\text{-dmpyH})_2\text{CuBr}_4$ проведены анализ возможных механизмов спин-спиновой релаксации и моделирование угловых зависимостей ширины линии ЭПР. Показано, что основными механизмами спин-спиновой релаксации в парамагнитной фазе кристалла $(2,3\text{-dmpyH})_2\text{CuBr}_4$ являются однородное взаимодействие Дзялошинского-Мории (ДМ) и симметричное анизотропное обменное взаимодействие на направляющих спиновых лестниц. При этом однородное взаимодействие ДМ является доминирующим анизотропным обменным взаимодействием в кристалле $(2,3\text{-dmpyH})_2\text{CuBr}_4$ с вектором ДМ вдоль обменных связей ионов меди на направляющих лестничной структуры, что свидетельствует о нетривиальной спиновой динамике кристалла $(2,3\text{-dmpyH})_2\text{CuBr}_4$.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- [A1] Spin Correlations and Dzyaloshinskii-Moriya interaction in Cs_2CuCl_4 . [Text] / M. A. Fayzullin, R. M. Eremina, M. V. Eremin, A. Dittl, N. vanWell, F. Ritter,

W. Assmus, J. Deisenhofer, H.-A. Krug von Nidda, A. Loidl // Physical Review B. – 2013. – Vol. 88, N 17. – P. 174421(7).

- [A2] Файзуллин М. А. Температурная зависимость ширины линии ЭПР одномерных магнетиков. Квазиклассическое приближение [Текст] / М. А. Файзуллин, М. В. Еремин // Известия РАН. Серия физическая. – 2013. – Т. 77, вып. 10. – С. 1532-1534.
- [A3] ESR study of the spin ladder with uniform Dzyaloshinskii-Moriya interaction [Text] / V. N. Glazkov, M. Fayzullin, Yu. Krasnikova, G. Skoblin, D. Schmidiger, S. Mühlbauer, A. Zheludev // Physical Review B. – 2015. – Vol. 92, N 18. – P. 184403(12).

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Bethe, H. Zur Theorie der Metalle. I. Eigenwerte und Eigenfunktionen der linearen Atomkette [Text] / H. Bethe // Zeitschrift für Physik. – 1931. – Vol. 71, N 3. – P. 205-226.
- [2] Quantum spin dynamics of the antiferromagnetic linear chain in zero and nonzero magnetic field [Text] / G. Muller, H. Thomas, H. Beck, J. C. Bonner // Phys. Rev. B. – 1981. – Vol. 24, N 3. – P. 1429-1467.
- [3] Mermin, N. D. Absence of Ferromagnetism or Antiferromagnetism in One- or Two-Dimensional Isotropic Heisenberg Models [Text] / N. D. Mermin, H. Wagner // Phys. Rev. Lett. – 1966. – Vol. 17, N 22. – P. 1133-1136.
- [4] Anderson, P. W. The Resonating Valence Bond State in La_2CuO_4 and Superconductivity [Text] / P. W. Anderson // Science. – 1987. – Vol. 235. – P. 1196-1198.
- [5] Measurement of the spin excitation continuum in one dimensional KCuF_3 using neutron scattering [Text] / D. A. Tennant, R. A. Cowley, S. E. Nagler, A. M. Tsvelik // Phys. Rev. B. – 1995. – Vol. 52, N 18. – P. 13368-13380.

- [6] Experimental Realization of a 2D Fractional Quantum Spin Liquid / R. Coldea, D. A. Tennant, A. M. Tsvelik, Z. Tylczynsky [Text] // Phys. Rev. Lett. – 2001. – Vol. 86, N 7. – P. 1335-1338.
- [7] Spin Dynamics of the Spin-1/2 Kagome Lattice Antiferromagnet $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ [Text] / J. S. Helton, K. Matan, M. P. Shores, E. A. Nytko, B. M. Bartlett, Y. Yoshida, Y. Takano, A. Suslov, Y. Qiu, J.-H. Chung, D. G. Nocera, Y. S. Lee // Phys. Rev. Lett. – 2007. – Vol. 98, N 10. – P. 107204(4).
- [8] Modes of Magnetic Resonance in the Spin-Liquid Phase of Cs_2CuCl_4 [Text] / K. Yu. Povarov, A. I. Smirnov, O. A. Starykh, S. V. Petrov, A. Yu. Shapiro // Phys. Rev. Lett. – 2011. – Vol. 107, N 3. – P. 037204(4).
- [9] Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of an Antiferromagnetic Spin-Ladder Complex: Bis(2,3-dimethylpyridinium) Tetrabromocuprate [Text] / A. Shapiro, C. P. Landee, M. M. Turnbull, J. Jornet, M. Deumal, J. J. Novoa, M. A. Robb, W. Lewis // J. Am. Chem. Soc. – 2007. – Vol. 129. – P. 952-959.
- [10] Anderson, P. W. Exchange Narrowing in Paramagnetic Resonance [Text] / P. W. Anderson, P. R. Weiss // Rev. Mod. Phys. – 1953. – Vol. 25, N 1. – P. 269-276.
- [11] Альтшулер, С. А. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп [Текст] / С. А. Альтшулер, Б. М. Козырев. – М.: Наука, 1972. – 672 с.
- [12] Castner, T. G. Antisymmetric Exchange and Exchange-Narrowed Electron-Paramagnetic-Resonance Linewidths [Text] / T. G. Castner, M. S. Seehra // Phys. Rev. B. – 1971. – Vol. 4, N 1. – P. 38-45.
- [13] Van Vleck, J. H. The Dipolar Broadening of Magnetic Resonance Lines in Crystals [Text] / J. H. Van Vleck // Phys. Rev. – 1948. – Vol. 74, N 9. – P. 1168-1183.
- [14] Anisotropic Exchange in Spin Chains [Text] / Zakharov D. V., H.-A. Krug von Nidda, M. V. Eremin, J. Deisenhofer, R. M. Eremina, A. Loidl; Quantum

Magnetism edited by B. Barbara, Y. Imry, G. Sawatzky, P. C. E. Stamp. – Netherlands: Springer, 2008. – P. 193-238.

- [15] Oshikawa, M. Electron spin resonance in $S=1/2$ antiferromagnetic chains [Text] / M. Oshikawa, I. Affleck // Phys. Rev. B. – 2002. – Vol. 65, N 13. – P. 134410(28).
- [16] Nagata, K. Short Range Order Effects on EPR Frequencies in Heisenberg Linear Chain Antiferromagnets [Text] / K. Nagata, Y. Tazuke // J. Phys. Soc. Jap. – 1972. – Vol. 32, N 2. – P. 337-345.
- [17] Tazuke, Y. EPR Line-Width of a One-Dimensional Heisenberg Antiferromagnet $\text{CsMnCl}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [Text] / Y. Tazuke, K. Nagata // J. Phys. Soc. Jap. – 1975. – Vol. 38, N 4. – P. 1003-1010.
- [18] Soos, Z. G. Exchange Narrowing in Correlated Spin Systems: Local Field Contributions [Text] / Z. G. Soos, T. T. P. Cheung, K. T. McGregor // Chem. Phys. Lett. – 1977. – Vol. 46, N 3. – P. 600-604.
- [19] Fisher, M. E. Magnetism in One-Dimensional System – The Heisenberg Model for Infinite Spin [Text] / M. E. Fisher // Amer. J. Phys. – 1964. – Vol. 32. – P. 343-346.
- [20] Kondo, J. Green's – Function Formalism of the One-Dimensional Heisenberg Spin System [Text] / J. Kondo, K. Yamaji // Prog. Theor. Phys. – 1972. – Vol. 47, N 3. – P. 807-818.
- [21] Thermodynamics of low-dimensional spin-1/2 Heisenberg ferromagnets in an external magnetic field within a Green function formalism [Text] / T. N. Antsygina, M. I. Poltavskaya, I. I. Poltavsky, K. A. Chishko // Phys. Rev. B. – 2008. – Vol. 77, N 2. – P. 024407(10).
- [22] Thermodynamics of Heisenberg ferromagnets with arbitrary spin in a magnetic field [Text] / I. J. Junger, D. Ihle, L. Bogacz, W. Janke // Phys. Rev. B. – 2008. – Vol. 77, N 17. – P. 174411(15).
- [23] Михеенков, А. В. Спиновая восприимчивость купратов в рамках модели двумерного фрустрированного антиферромагнетика. Роль перенормировок

- спиновых флуктуаций для описания нейтронных экспериментов [Текст] / А. В. Михеенков, А. Ф. Барабанов // ЖЭТФ. – 2007. – Т. 132, вып. 2. – С. 392-405.
- [24] Zavidonov, A. Yu. Theory of the copper nuclear spin-lattice relaxation in CuGeO_3 [Text] / A. Yu. Zavidonov, I. A. Larionov, M. Itoh // Phys. Rev. B. – 2000. – Vol. 61, N 17. – P. 11625-11631.
- [25] Neutron scattering study of the magnetic structure of Cs_2CuCl_4 [Text] / R. Coldea, D. A. Tennant, R. A. Cowley, D. F. McMorrow, B. Dorner, Z. Tylczynski // J. Phys.: Condens. Matter. – 1996. – Vol. 8, N 40. – P. 7473-7491.
- [26] Direct Determination of Exchange Parameters in Cs_2CuBr_4 and Cs_2CuCl_4 : High-Field Electron-Spin-Resonance Studies [Text] / S. A. Zvyagin, D. Kamenskyi, M. Ozerov, J. Wosnitza, M. Ikeda, T. Fujita, M. Hagiwara, A. I. Smirnov, T. A. Soldatov, A. Ya. Shapiro, J. Krzystek, R. Hu, H. Ryu, C. Petrovic, M. E. Zhitomirsky // Phys. Rev. Lett. – 2014. – Vol. 112, N 7. – P. 077206(5).
- [27] Direct Measurement of the Spin Hamiltonian and Observation of Condensation of Magnons in the 2D Frustrated Quantum Magnet Cs_2CuCl_4 [Text] / R. Coldea, D. A. Tennant, K. Habicht, P. Smeibidl, C. Wolters, Z. Tylczynski // Phys. Rev. Lett. – 2002. – Vol. 88, N 13. – P. 137203(4).
- [28] Starykh, O. A. Extreme sensitivity of a frustrated quantum magnet: Cs_2CuCl_4 [Text] / O. A. Starykh, H. Katsura, L. Balents // Phys. Rev. B. – 2010. – Vol. 82, N 1. – P. 014421(40).
- [29] Spectral and Thermodynamic Properties of a Strong-Leg Quantum Spin Ladder [Text] / D. Schmidiger, P. Bouillot, S. Mühlbauer, S. Gvasaliya, C. Kollath, T. Giamarchi, A. Zheludev // Phys. Rev. Lett. – 2012. – Vol. 108, N 16. – P. 167201(5).
- [30] Anisotropic exchange interactions in CuGeO_3 probed by electron spin resonance spectroscopy [Text] / R. M. Eremina, M. V. Eremin, V. N. Glazkov, H.- A. Krug von Nidda, A. Loidl // Phys. Rev. B. – 2003. – Vol. 68, N 1. – P. 014417(10).

- [31] Keffer, F. Moriya Interaction and the Problem of the Spin Arrangements in β MnS [Text] / F. Keffer // Phys. Rev. – 1962. – Vol. 126, N 3. – P. 896-900.
- [32] Еремин, М. В. Теория обменного взаимодействия магнитных ионов в диэлектриках [Текст] / М. В. Еремин; спектроскопия кристаллов под ред. А. А. Каплянського. – Л.: Наука, 1985. – С. 150-171.
- [33] Moriya, T. Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism [Text] / T. Moriya // Phys. Rev. – 1960. – Vol. 120, N 1. – P. 91-98.